

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-062064
 (43)Date of publication of application : 10.04.1985

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 58-168204
 (22)Date of filing : 14.09.1983

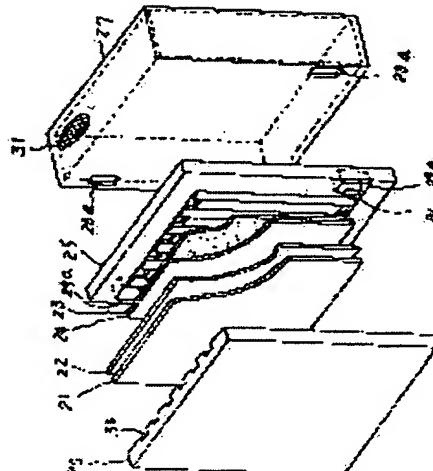
(71)Applicant : HITACHI LTD
 (72)Inventor : SHIMIZU TOSHIO
 SATO TAKANORI
 TSUKUI TSUTOMU
 DOI RYOTA
 YAMAGUCHI MOTO

(54) LIQUID FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To arrange a gas exhaust port always at an upper portion even if a fuel cell turns up side down and the position is changed, so as to enable the generated gas to be exhausted by providing a gas exhaust port having a function by which only gas is allowed to permeate and liquid is not allowed at a position on a diagonal line between the top and bottom of a fuel tank.

CONSTITUTION: Methanol in a methanol tank 27 is contained, as shown in the figure, up to the position lower than the height of the upper surface of a hole 28b. And the methanol passes from the hole 28a through a hole 29a to a fuel chamber, and it is raised up by a suction member 26 up to the upper portion of the fuel chamber. Generated gas passes from a hole 29b through a hole 28b into the tank 27 and exhausted outside the cell from a gas exhaust port 31 provided with a gas-and-liquid separation means. Even if the attitude of the fuel cell turns by 180°, construction of the cell does not change from the posture as shown in the figure. And methanol passes from the hole 28b through 29b into the fuel chamber, and the generated gas passes from the hole 29a through the hole 28a into the tank 27 and exhausted outside the cell from the gas exhaust port on the bottom side shown in the figure.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

包装済

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-62064

⑬ Int.Cl.
H 01 M 8/02

識別記号
R-7268-5H

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月10日

審査請求 未請求 発明の数 7 (全13頁)

⑮ 発明の名称 液体燃料電池

⑯ 特願 昭58-168204

⑰ 出願 昭58(1983)9月14日

⑱ 発明者 清水 利男 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発明者 佐藤 隆徳 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発明者 津久井 効 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発明者 土井 良太 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

㉒ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代理人 弁理士 高橋 明夫 外3名

最終頁に続く

明細書

発明の名称 液体燃料電池

特許請求の範囲

1. 電解質を挟んで対向する燃料電極と酸化剤電極、前記燃料電極に隣接する燃料室、前記酸化剤電極に隣接する酸化剤室、及び前記燃料室に液体燃料を供給する燃料タンクを有するものにおいて、前記燃料電極で発生したガスを電池外部へ導く手段と、電池外部へ導かれた前記ガスを大気中へ排出する排出口を有するガス排出手段と、それらの手段の間に形成された前記ガスを留める手段とを有し、燃料電池の姿勢が45度以上傾いた位置に他のガス排出口を有し、且つ前記ガス排出口の各々に気液分離手段を有することを特徴とする液体燃料電池。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記気液分離手段が撥水性材料の多孔質体によつて形成されていることを特徴とする液体燃料電池。

3. 特許請求の範囲第1項において、前記ガスを電池外部へ導く手段を前記燃料タンクに連結し、且つ前記タンクに至る途中に前記ガス排出手段及

び前記ガスを留める手段を有することを特徴とする液体燃料電池。

4. 電解質を挟んで対向する燃料電極と酸化剤電極、前記燃料電極に隣接する燃料室、前記酸化剤電極に隣接する酸化剤室及び前記燃料室に液体燃料を供給する燃料タンクを有するものにおいて、前記燃料電極で発生したガスを前記タンクに導く手段と、前記タンク内に形成された前記ガスを留める燃料未充填空間、及び前記燃料未充填空間に留まつた前記ガスをタンク外部へ排出する排出口を有するガス排出手段を有し、前記ガス排出口を燃料電池の姿勢が45度以上傾いた位置にも有し、且つ前記ガス排出口の各々に気液分離手段を有することを特徴とする液体燃料電池。

5. 特許請求の範囲第4項において、前記タンク内の上部と下部に前記ガス排出口を有することを特徴とする液体燃料電池。

6. 特許請求の範囲第4項又は第5項において、前記ガス排出口を対角線をなす位置に有することを特徴とする液体燃料電池。

7. 電解質を挟んで対向する燃料室と酸化剤室、前記燃料室に隣接する燃料室、前記酸化剤室に隣接する酸化剤室、及び前記燃料室に液体燃料を供給する燃料タンクを有するものにおいて、前記燃料タンク内の燃料未充填空間と前記燃料室とを結ぶ通路及び該通路と対角線をなす位置に前記燃料タンク内の燃料を前記燃料室に供給する通路を有し、且つ前記燃料タンク内の燃料未充填空間及びそれと連通する通路の少なくとも一方及び前記燃料タンクの燃料充填部及びそれと連通する通路の少なくとも一方に気液分離手段を備えたガス排出口を有することを特徴とする液体燃料電池。

8. 特許請求の範囲第7項において、前記ガス排出口を前記燃料タンクの上下の対角をなす位置に有することを特徴とする液体燃料電池。

9. 電解質を挟んで対向する燃料室と酸化剤室、前記燃料室に隣接する燃料室、前記酸化剤室に隣接する酸化剤室、及び前記燃料室に液体燃料を供給する燃料タンクを有するものにおいて、前記燃料室で発生したガスを電池外部へ導く手段と、電

池外部へ導かれた前記ガスを大気中へ排出する排出口を有するガス排出手段と、それらの手段の間に形成された前記ガスを留める手段を有し、前記ガス排出口を燃料電池の姿勢が45度以上傾いたときに別の排出口からガスが排出されるよう異なつた位置に2個以上有し、且つ前記排出口に気液分離手段を有し、前記燃料室内に燃料吸い上げ手段を有することを特徴とする液体燃料電池。

10. 特許請求の範囲第9項において、前記燃料吸い上げ手段が毛細管作用を有する材料によつて形成されていることを特徴とする液体燃料電池。

11. 特許請求の範囲第9項において、前記電解質が固体電解質からなることを特徴とする液体燃料電池。

12. 電解質を挟んで対向する燃料室と酸化剤室、前記燃料室に隣接する燃料室、前記酸化剤室に隣接する酸化剤室を有する単セルを直列に複数個接続し、前記燃料室に液体燃料を供給するタンクを有するものにおいて、前記燃料タンク内の燃料未充填空間と前記単セルの燃料室とを結ぶ通路を有

し、前記通路と前記燃料タンクの燃料未充填空間部の少なくとも一方に気液分離手段を備えたガス排出口を有し且つガス排出口を燃料電池の姿勢が45度以上傾いたときに別の排出口からガスが排出されるよう2個以上有することを特徴とする液体燃料電池。

13. 特許請求の範囲第12項において、前記通路よりも下部側で且つ前記通路と対角をなす位置に前記燃料タンク内の液体燃料を前記単セルの燃料室の全部に供給する通路を有することを特徴とする液体燃料電池。

14. 特許請求の範囲第13項において、前記燃料供給のための通路に気液分離手段を有するガス排出口を有することを特徴とする液体燃料電池。

15. 特許請求の範囲第13項において、前記燃料タンクの燃料充填部に気液分離手段を有するガス排出口を有することを特徴とする液体燃料電池。

16. 特許請求の範囲第15項において、前記ガス排出口を前記燃料タンクの燃料未充填空間部或はその未充填空間部と連通する通路の少なくとも一

方に設けたガス排出口と対角をなす位置に有することを特徴とする液体燃料電池。

17. 特許請求の範囲第12項又は第13項において、前記単セルの燃料室に燃料吸い上げ手段を有することを特徴とする液体燃料電池。

18. 特許請求の範囲第17項において、前記電解質が固体電解質からなることを特徴とする液体燃料電池。

19. 特許請求の範囲第12項又は第13項において、前記単セルの燃料室がカーボン製のセパレータに凹みを形成することによつて設けられていることを特徴とする液体燃料電池。

20. 特許請求の範囲第19項において、前記カーボン製のセパレータに前記燃料タンクの燃料未充填空間と前記燃料室とを結ぶ通路を有することを特徴とする液体燃料電池。

21. 特許請求の範囲第19項又は第20項において、前記セパレータに前記燃料タンク内の燃料を前記燃料室に供給するための通路を有することを特徴とする液体燃料電池。

22. 特許請求の範囲第15項において、該ガス排出口が前記燃料タンクを180度転換したときに燃料未充填空間となる位置に設けられていることを特徴とする液体燃料電池。

23. 特許請求の範囲第18項において、前記液体燃料がメタノールからなることを特徴とする液体燃料電池。

24. 電解質を挟んで対向する燃料室と酸化剤室、前記燃料室に隣接する燃料室、前記酸化剤室に隣接する燃料室を有する単セルを直列に複数個接続し、前記燃料室に液体燃料を供給するタンクを有するものにおいて、前記燃料タンクを前記単セルが直列に接続された側の両端に有し、前記両端の燃料タンク内の燃料未充填空間の少なくとも1つと前記燃料室とを結ぶ通路を有し、前記通路及び該通路と連通する前記燃料タンクの燃料未充填空間部の少なくとも一方に気液分離手段を備えたガス排出口を有し、且つ前記排出口を燃料電池の姿勢が45度以上傾いたときに別の掛出口からガスが排出されるように異なった位置に2個以上有す

ることを特徴とする液体燃料電池。

25. 特許請求の範囲第24項において、前記両端の燃料タンクの少なくとも一方の燃料充填部と前記燃料室とを結ぶ通路を、前記燃料未充填空間と燃料室とを結ぶ通路に対して対角をなす位置に有することを特徴とする液体燃料電池。

26. 特許請求の範囲第25項において、前記燃料供給のための通路及びその通路と連通する前記燃料タンクの燃料充填部の少なくとも一方に気液分離手段を備えたガス排出口を有することを特徴とする液体燃料電池。

27. 特許請求の範囲第26項において、前記燃料タンクの一方は上部の燃料未充填空間部、他方は下方の燃料充填部に夫々前記ガス排出口を有し、且つそれらのガス排出口を対角をなす位置に有することを特徴とする液体燃料電池。

28. 特許請求の範囲第24項において、前記両端の燃料タンクの夫々の上部と下部の対角をなす位置に前記ガス排出口を有することを特徴とする液体燃料電池。

29. 特許請求の範囲第24項において、前記両端の燃料タンクの一方の容積が他方の容積よりも2～5倍大きいことを特徴とする液体燃料電池。

30. 液体燃料非透過程性の電解質を挟んで対向する燃料室と酸化剤室、前記燃料室に隣接する燃料室、前記酸化剤室に隣接する酸化剤室及び前記燃料室に液体燃料を供給する燃料タンクを有するものにおいて、前記タンクと前記燃料室とを結ぶ通路を燃料電池が45度以上傾いたときに別の通路から燃料が供給されるよう2つ以上有し、該通路を介して前記燃料室に常に燃料を充填しておいて前記酸化剤室に酸化剤を供給したときにクイックスタートできるようにし、且つ前記燃料室で発生したガスを大気中へ排気する手段を有することを特徴とする液体燃料電池。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、液体燃料を用いた燃料電池に係り、特に単セルを直列に複数個積層した積層構造の液体燃料電池に関する。

本発明は、メタノール、ヒドラジンなどの液体燃料を使用し、窒素、空気などのガス状酸化剤又は過酸化水素などの液体酸化剤を使用した燃料電池に適用するのに適している。

〔発明の背景〕

燃料電池は、燃料と酸化剤とを電気化学的に反応させて生じるエネルギーを直接電気エネルギーとして取り出すもので、電力用発電設備、航空宇宙機器の電源、海上又は海岸における無人施設の電源、固定又は移動無線の電源、自動車用電源、家庭電気器具の電源或はレジャー用電気器具の電源などとして熱心に検討されている。

燃料電池を大別すれば、高温(約500～700°C)で運転される溶融炭酸塩電解質型燃料電池、200～近辺で運転されるりん酸電解質型燃料電池、常温ないし約100°C以下で運転されるアルカリ電解液型燃料電池又は酸性電解液型燃料電池が代表的なものである。

高温燃料電池及びリーン酸燃料電池においては、燃料として水素などのガス状燃料を用いることが

多い。

一方 100 度以下で使用されるアルカリ性電解液型燃料電池又は酸性電解液型燃料電池においては、燃料としてメタノール、ヒドラジンなどの液体燃料を用いることが多い。なお、100 度以下で使用される燃料電池の電解質には、苛性カリ、水酸化リチウムの水溶液あるいは希硫酸などを用いることが多い。

メタノール、ヒドラジンなどの液体燃料を用いた所謂、液体燃料電池においては電気化学的反応により燃料缶においてガスが発生する。メタノールを用いた場合には炭酸ガスが発生し、ヒドラジンを用いた場合には窒素ガスが発生する。

従つて、燃料缶で生成したガスを処理する必要がある。この対策として特開昭56-97972号公報に記載の発明においては、燃料と電解液の混合物からなるアノライドを電池の外部を経て燃料室に供給し且つ循環させ、燃料缶で生成したガスをアノライドとともに電池の外部へ導き、そこでガスのみを分離して大気中へ排出するようにして

いる。

特開昭58-35875号公報に記載の発明においては、燃料室内に生成ガスのみを通す気液分離層を設け、生成ガスをこの気液分離層を介して電池外部へ排出するようしている。

このような対策は、液体燃料電池が常に所定の姿勢で用いられているときには有効である。しかし、電池の姿勢を変えて用いたり或は使つている途中で転倒したりして姿勢が変わつたりするものに対しては、根本的な対策にならない。

液体燃料電池を電気溶出機や芝刈機の電源として用いたりする場合には、電池が転倒したりすることが十分考えられる。

前者の場合には、アノライドを循環させる配管およびポンプが必要になるので、燃料電池が転倒したときにはこれらの接続箇所から破損してアノライドが洩れたり或はポンプが作動しなくなるおそれがある。

後者の場合にも、実際に電池を作動させるときには燃料供給口に別途燃料タンクを連結しておくこ

とが必至になるので、やはり転倒によつて接続箇所が破損して燃料が洩れたり或は燃料が供給できなくなるおそれがある。更に後者においては燃料室内に気液分離層をいくつも設けることにより燃料缶と燃料との接触面積が減少し、燃料缶に電気化学的反応に関与しない部分がかなりできるという問題もある。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、電池運転時における姿勢の制限を少なくした液体燃料電池を提供することにある。

本発明の他の目的は、燃料缶の燃料室側全面が液体燃料に接触し、従つて燃料缶全体が電気化学的反応に関与するようになした液体燃料電池を提供することである。

本発明の更に他の目的は、酸化剤室に酸化剤を供給することにより直ちに起電力が開始するようになしたクイックスタート可能な液体燃料電池を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明は、燃料室又は燃料タンクの上下より好ましくは上下の対角線をなす位置にガスのみを透過し液体を透過しない機能を有するガス排出口を設けておけば、燃料電池が転倒したりして姿勢が変わつても常に上部にはガス排出口があり生成ガスを排出できるという着想に基づいている。

本発明は、燃料缶で発生したガスを電池外部へ導く手段と、電池外部へ導かれたガスを排氣する手段及びそれらの手段の間に形成されたガス密閉手段を有する。前記ガス排氣手段は気液分離機能を備えたガス排出口を有し、該ガス排出口は燃料電池が 45 度以上傾いたときに別の排出口からガスが排出されるよう異なつた位置に 2 個以上有する。

このように、燃料電池の姿勢の変化に対応して別のガス排出口から生成ガスを排氣せることにより、燃料電池を全姿勢で運転することができる。

更に燃料タンクと燃料室とを結ぶ通路を 2 つ以上設けて燃料電池の姿勢が 45 度以上変化したときに別の通路から燃料室へ燃料が供給されるよう

にしておけば、どのような姿勢でも燃料室に常に燃料を供給しておくことができる。これにより酸化剤室に酸化剤を供給すれば直ちに発電が開始するようになり、クイックスタートが可能になる。

イ 燃料電池の構成

一般の燃料電池は、燃料室—燃料缶—電解質層—酸化剤缶—酸化剤室からなる組合せを単セル（単電池）とし、これを直列に接続して所望の電圧を得るように構成される。単セルの起電力が0.6ボルトであれば、20個の単セルを直列に接続して起電力12ボルトの燃料電池が構成される。従つて、各構成部材はなるべく薄い板状に構成すべきである。

本発明の燃料電池においては、直列に接続したセルの一方又は両方の端部に燃料タンクを設ける。この燃料タンクはセルに固定してもよいし或はカセット式にして取り外しできるようにしてよい。

燃料タンクには、燃料を燃料室に供給するための孔を2つ以上設け、燃料電池が45度以上傾いたときに別の孔から燃料を供給できるようにする。

けることが望ましい。

このようにすることにより、燃料は燃料タンク内の下部側に位置する孔を通じて燃料室に達するようになり、燃料室は常に燃料タンク内の液面の高さと同じところまで燃料で満たされるようになる。

燃料缶で生成したガスを電池外部へ排出する排出口は、燃料室又は燃料タンク又は燃料室と燃料室を結ぶ通路の途中のいずれか又は複数の個所に設けることができる。但し、横置き燃料電池においては既に述べたように単セルの各構成部材をなるべく薄い板状にすることが望まれるので、燃料タンク又は燃料室と燃料タンクを結ぶ通路の途中にガス排出口を設けることが望ましい。

ガス排出口は、ガスのみを透過し液体を透過しないように構成する必要がある。このための手段として特開昭56-97972号公報に記載されているようにふつ素系樹脂、シリコーン系樹脂、防水処理した布或は水をはじく性質をもつプラスチック繊維の不織布などからなる選択透過膜を用い

本発明の燃料電池は作業者の肩にかけて用いることができるし、このような状態で用いられることが多いと予想される。

この場合、燃料電池は45度前後或はそれ以上傾く場合が多い。従つて、45度以上傾いても運転できるようにしておく必要がある。前記孔は上下で且つ対角線をなす位置に設けることがより好ましい。この孔は、燃料缶で生成したガスを燃料タンク内に導くガス排出口を兼ねる。従つて、上方に位置する孔が燃料によって塞がれてしまわないよう、燃料タンク内の燃料のレベルを常に上方に設けた孔の上面の位置よりも低くおさえることが望ましい。

燃料タンクに設けた孔の近傍に位置する燃料室にも燃料供給口及びガス排出口を兼ねる孔を設ける必要がある。そして、燃料タンク及び燃料室近傍に設けた孔を通過して燃料室に燃料が供給され或は生成ガスが排出されるようにする。燃料室は一般にカーボン製セパレータに凹みを形成することによつて作られるので、このセパレータに孔を設

ることができる。文、特開昭58-35875号公報に記載の発明において気液分離層に用いられている材料を使用することもできる。但し、本発明においては、ガス排出口にも燃料の液圧がかかつたりするので、気液分離手段の構成はより一層慎重に行う。望ましい気液分離手段は燃料充填部に置かれた状態で長時間液圧がかかつても液もないこと、燃料未充填部に置かれた状態でガス圧力の損失を大きくすることなく生成ガスを容易に排出できる機能をもつてゐることである。そのためには撥水性からなる材質の繊維をからませて熱圧着したようなシートが好ましい。細い糸をからませた繊維の繊物や毛ばだらのある不織布は気液分離手段に用いる材料としては適当でない。前記材料は後者のものと平均孔径は同じでもガス透過抵抗が小さいという大きな特長をもつ。

上述した機能を有する気液分離手段を、燃料タンク或は燃料室或は両者を結ぶ燃料通路兼ガス排出口に設け、そこから生成ガスを排出させる構造をとることにより、燃料電池の運転時の姿勢に対

する制限を少なくすることができる。

燃料タンクをセルの両側に1個ずつ合計2個有する場合には、1個の燃料タンクに設けるガス排出口の数は1つでもよい。この場合には、対向する2つの燃料タンクのうち一方は上部、他方は下方の位置にガス排出口を設ける。2つの燃料タンクの対角線をなす位置にガス排出口を設けるようになるとよろしい。

なお、燃料タンクを2つ設ける場合には、容積の異なる燃料タンクを組合せることが望ましい。それも大きい方の燃料タンクの容積を小さい方の燃料タンクの容積の2倍以上にすることが望ましい。2つの燃料タンクの容積が同じであると、積層型液体燃料電池の積層方向を上下方向にして運転するときに燃料の大部分が下部側の燃料タンクに戻つてしまい電池が作動しなくなるか或はセルの積層数に比べて得られる出力が低くなり且つ電池寿命も短くなる。燃料タンクの容積を適度にすれば、容積の小さい方の燃料タンクを下部側に位置させれば燃料室の上部側にも燃料を供給できる

ようになり高い出力を得ることができます。

燃料タンクを2つ設けることにより、燃料區において生成するガスを燃料タンクが1つの場合よりも燃料室から排出させやすくなるという効果も得られる。更に燃料室の燃料の液面が電池の作動に伴つて下がるのを遅くできるという効果も得られる。このような効果を十分發揮させるために、容積の小さい方の燃料タンクの容積は、大きい方のタンクの容積の1/5の大きさよりも小さくしないことが望ましい。

電解質には液体燃料非通過性の有機高分子電解質を用いて燃料室の燃料が燃料區以外へ行かないようにし、且つ燃料室には運転休止時にも常に燃料が供給されておくようになることが望ましい。どのようにすれば酸化剤室に酸化剤を供給すると直ちに燃焼が開始されクイックスタートできる。

本発明においては、燃料としてメタノールを使用することができるが、この場合にはメタノールが燃料區を通過して電解質室に侵入し、かつこれが酸化剤區に到達して燃焼してしまう。

これを防止するために、メタノールの通過を抑制するための隔壁壁を燃料區と電解質室との間に設けるのが望ましい。この隔壁壁として、例えばイオン交換膜がある。

ロ 電解質

本発明の燃料電池においては、酸性或は塩基性の電解質を用いることができる。また液体又は固体の電解質を用いることができる。

但し、液体電解質を用いた場合には、電解液室内に留まるべき電解質が、液体燃料との間の濃度勾配に基づく滲透現象により多孔質の燃料區を通つて、燃料室に流出する現象が起る。

上記の対流として、燃料室に電解液で希釈した燃料混合物（これを通常アノライトと称している）を供給するのがよい。こうすれば、電解質の濃度差が小さくなり、電解液室から燃料室への電解質の流出が少なくなる。しかし電解液で燃料を希釈するということは電池本来の機能としては不要な対策であり、燃料の濃度もそれだけ小さくなつて、燃料よりも電解液を循環するために動力が消

費され、エネルギー効率が低くなる。また強い腐食性の電解質を燃料と一緒に供給又は循環するということは、構成材料の制約の他に使用者にとつて不都合である。

固体電解質を使用すれば、液体の電解質を用いた場合における前述の問題点をすべて解消することができる。

固体電解質としては、本件出願人が先に出願した特願昭57-132237号明細書に記載したポリスチレンスルホン酸などの有機高分子電解質を用いることが望ましい。

有機高分子電解質の形成方法としては、たとえば電解質保持枠にイオン交換膜を固定し、その片面又は両面に前記電解質組成物を担持させる。このようにすれば、電解質構造体の厚さが非常に小さくなり、かつ電池の組立ても容易になる。

電解質保持枠は、絶縁物が通し、例えば各種プラスチック板又はシート、フィルムがある。前述の樹脂又はスペーサ材を混入した電解質組成物を用いれば、電極間の短絡を防止できる。

別の方法として、0.1～5mm特に0.3～2mmの枠体に前述の有機高分子電解質組成物を乾燥状態で又はペースト状で担持させれば、薄型の電解質構造体となる。酸化剤液及び／又は燃料板の対向面に、有機高分子電解質組成物を塗布することも有効である。

固体電解質であれば、液体電解質を用いるときのように高い組立て精度は要求されないし、気液分離手段に使用する材料についての制限も少なくなる。液体電解質を用いたときには、燃料電池の取扱い上の失敗たとえば落下或は障害物への衝突により電池枠が破損したときには電解質が容易に洩れたりするが、固体電解質では^{おれは}電池外部へ洩れにくい。

なお、本発明でいう固体電解質とは液体成分を含まない意味ではなく高分子電解質を水に溶解し、必要に応じ増稠剤を添加してペースト状にしたものも含む意味で使っている。

ハ 燃料室

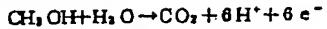
燃料電池における電気化学的反応は、メタノール

ストガラスなどの有機あるいは無機繊維基材、アクリル繊維、芳香族ポリアミド繊維、ナイロン繊維、ポリアミドイミド繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維などの合成繊維基材などを用いることができる。材質的に特に好ましいのは耐酸性あるいは耐アルカリ性のものである。天然有機質繊維基材を用いる場合は樹脂ワニスで処理したもののが有効である。勿論、樹脂処理量は毛細管現象を失なわない程度に抑える必要がある。また、繊維基材の他に、例えばアルミナあるいはシリカなどの無機粉末の焼結体のような多孔質板を用いることもできる。この場合、材質としては親水性のものがより好ましい。しかし、本発明者らの実験によれば、メタノールの如く、カーボンに対して親和性を有する燃料を含む場合は、親水性材料でも使用可能であることを確認した。毛細管材料の厚さは、材質や空隙密度の違いによって一概的には決められないが、強度や耐膨脹性の点から10μm以上が適当である。

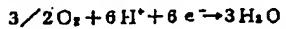
この吸い上げ材による燃料供給法は、固体電解

ル燃料電池を例にとれば、次の通りである。

燃料區（負極）



酸化剤區（正極）



燃料電池における前記反応を有効に行なわせるためには、燃料を常に燃料區の最上端まで接触させておき、燃料區の全面を反応に利用できるようにすることが望ましい。

しかし、燃料室内の液面の高さは燃料タンク内の液面の高さと同じであり、燃料タンクを完全に満たすように燃料が入っているわけではないので、燃料區の上部には燃料に接触しない部分が生じる。又、電池の作動中ににおける燃料の消耗もあつて、燃料區が燃料と接触する面積は徐々に減る。

このような状態でも燃料が燃料區に充填されるようにするために、燃料室に毛細管作用で燃料を吸い上げができる絞り質の吸い上げ材を設けることが有効である。

吸い上げ材としては、例えば紙、木綿、アスペ

貨を用いた場合に採用するとより効果が大きい。何故ならば、液体電解質を用いたメタノール燃料電池では燃料室にアノライトを供給することが必要になり、燃料室の希硫酸の量は通常の燃料電池の場合で50～70体積%を占めることになる。このようにメタノールの濃度が低いので、吸い上げ方式にすると燃料區の上端にまで十分な量の燃料を供給することが難しい。

これに対し、固体電解質を用いた場合には、燃料室にメタノールを単独或は反応に必要な少量の水を添加したメタノールを供給できるので、吸い上げ方式によつて燃料區の上端まで十分に燃料を供給することができる。

以上のことから、本発明の燃料電池においては電解質に固体電解質を用い且つ燃料吸い上げ方式を採用することが最も望ましい。

以下図面により説明する。

第1図は、本発明の一実施例によるメタノール一空気燃料電池の単セルの構成を示す斜視図である。

単セルは、空気室を形成しつつ集電体を兼ねるグラファイト製のセパレータ20、セパレータ20に隣接して空気層21、次いでイオン交換膜22、メタノール層23に隣接する有機高分子電解質板24、及び燃料室を構成しつつ集電体を兼ねるグラファイト製のセパレータ25を順次重ねて構成される。セパレータ20に溝30を形成して空気通路とする。メタノール層23及び空気層21は、カーボンブラック或はアセチレンブラックなどの導電性粒子に白金の如き貴金属粒子からなる触媒活性成分を担持させ、これをカーボンペーパー、或は酸洗又はアルカリに対して耐食性を有する金網等の導電性基材に塗布するなどして添着したものである。触媒活性成分はメタノール層或は空気層の少なくとも電解質間に形成される。

この実施例では、メタノールタンク27内のメタノールを燃料室25に吸い上げるために吸い上げ材26が設けられている。更にセパレータ25のメタノール層側と反対側の面に接するようにメタノールタンク27が設けられている。メタノー

ルタンク27の燃料室25側には上下の対角線をなす位置にそれぞれ孔28a、28bが設けてある。そしてセパレータ25のそれらの孔と対応する位置にもそれぞれ孔29a、29bが設けてある。これらの孔は、メタノールの供給路とメタノール層で生成したガスの排出路とを兼ねる。メタノールタンク27内のメタノールは、第1図に示す状態において孔28bの上面の高さよりも低い位置まで入っている。この第1図に示す状態において、メタノールタンク27内のメタノールは孔28aから孔29aを通り燃料室に入つて吸い上げ材26によつて燃料室の上部にまで充填される。燃氣化学的反応によつてメタノール層で生成したガスは孔29bから孔28bを経てメタノールタンク27内に入り、気液分離手段を有するガス排出口31から電池外部へ排出される。なお、ガス排出口は図示したメタノールタンク27の上面に設けたほかに、底面の前記上面側ガス排出口31と対角線をなす位置にも設けられている。

第1図に示す状態から燃料電池の姿勢が180

度転換した場合にも、電池の構成は第1図に示すときと何ら変わらない。今度は、メタノールが孔28bから孔29bを通つて燃料室に入り、生成ガスが孔29aから孔28aを経てメタノールタンクに入つて第1図における図示しない底面側のガス排出口より電池外部へ排出されることになる。

第1図に示す状態から燃料電池の姿勢が90度変わつたときでも、メタノールタンク及び燃料室の上部にはガス排出路となる孔が存在し、下部にはメタノール供給路となる孔が存在することになる。従つて、燃料電池の運転を行うことができ且つ生成ガスの電池外部への排出も行えることになる。

この実施例では、従来のメタノール燃料電池のようにアノライト供給、循環のためのポンプなどの補機が不要である。このためポンプを駆動するための動力が要らない。

第2図は、メタノールタンク27内にメタノール1が入つている状態を模擬的に示したものである。メタノール1の液面の高さは孔28bの上面

よりも低くすることが必要である。タンク内のメタノールが充填されていない区域を生成ガスの貯蔵に利用し、ガス排出口31より電池外部へ排出する。

第3図は、本発明の他の実施例に係るものである。この実施例では、メタノールタンク27の一方の側の上下に孔28a、28bを設けてある。これらの孔は、縱に長い1つの孔にしてもよい。

この実施例に係るメタノールタンクを備えた燃料電池においては、燃料室にメタノールが供給される側と生成ガスが排出される側とが同じである。

このため、メタノールタンク27が第3図に示す姿勢又はこれを180度転換した姿勢で運転されるときにはよいが、90度変えた姿勢で運転されるときには適さない。従つて、燃料電池を使用するときの姿勢が第1図に示す構造のメタノールタンクを備えたものに較べて制限される。

但し、この構造の燃料電池は、メタノール供給系及びガス排出系をメタノールタンクの一方の側にだけ設ければよいので、燃料電池を全体として

小型化できるという特長を有する。

なお、第3図の実施例においては、ガス排出口を必ずしも対角線をなす位置に設けなくてもよい。図示するように上面及び底面の対向する位置に設けることができる。或はタンクの側面のうち燃料室に接する面を除くいずれかの面の上下にガス排出口を設けるようにしてもよい。

第4図は、複数個の単セルを直列に接続して両端にメタノールタンクを設けた実施例を示している。この実施例では、メタノール槽と電解質とイオン交換膜と空気槽を便宜上1枚の板で示してある。燃料室及び空気室は、1つの共通のグラファイト製のセパレーター40を用いてその表面に形成してある。すなわちグラファイト製セパレーター40の一方の面に溝30を形成して空気通路を形成し、他方の面に凹みを設けてそこへ燃料吸い上げ材26を設けてある。

単セルを複数個積層することによつて各々のセパレーター40に設けた孔29a, 29bが連通し、メタノールタンクから燃料室へメタノールを供給

する通路及びガス排出路を形成する。

この通路も含めて単セルの部品を形成するか成はこの通路を含む枠たとえばプラスチックを加工して作つた枠を別途作り、この枠の中へ単セルの各構成部材を挿入することにより、構造的にもコンパクトを燃料電池を組み立てることができる。

単セルを複数個積層したならば両側に当て板を当ててボルト等の締付け部材によつて締め付け、積層による単セル間の接触抵抗が高くならないようにはせねばならない。このようにせずに単セルの各構成部材を接着剤によつて接着して固定することも可能である。

第4図では、メタノールタンクがセルを挟むようにして両側に設けてあり、ガス排出口は一方のタンク27の上面と他方のタンク270の下面とにそれぞれ1つずつ設けてある。ガス排出口31と310は対角線をなす位置にある。これらガス排出口31或は310のどちらか一方又は両方を取り外しできるように構成しておけば、そこから燃料を補給することができる。

このようにメタノールタンクを2個設けることは、燃料電池を長時間運転する必要があり燃料タンクに大容量のものを使用しなければならない場合に、大容量のタンクを用いなくても済ませることができるので有利である。又、燃料タンクを2つ設け、その一方又は両方をカートリッジタイプにしておけばタンク内の燃料が詰つてきたときにタンクを新しいものと取り換えて燃料の液面高さを高めることもできる。但し、この場合には燃料タンクをセルから取り外したときに両者の接続箇所からセル内のメタノールが漏れ出たり成はタンク内の残りのメタノールが外へ漏れ出さないように対策を講じておく必要がある。この対策としてはガス排出口の場合と同じように前記接続箇所の近傍のセル側及び燃料タンク側に気液分離手段を設けておく事が考えられる。

第4図に示す燃料電池においてはメタノールタンク27に設けた孔28aおよびメタノールタンク270に設けた孔280aを通つて燃料室にメタノールが供給される。一方、生成ガスは孔29b

から孔28bを通つてメタノールタンク27内の燃料が充填されてない空間に溜り、ガス排出口31より電池外部へ排出されることになる。

第4図に示す構成の燃料電池においては、燃料電池の姿勢が変わり、メタノールタンク27が上でタンク270が下側になつた場合成はその反対になつた場合でも、燃料電池は作動し且つ生成ガスの電池外部への排出を行うことができる。

更に燃料はセパレーターに設けた孔を通して燃料室へのみ供給されるようになつており、且つ燃料室には運転休止時にも常に燃料が充填されるよう構成されている。従つて、酸化剤室内に酸化剤を供給すれば直ちに発電が行われ、クイックスタートができる。

第5図は、単セルを直列に複数個積層し両側に燃料タンクを設けた燃料電池の他の実施例を示したものである。この実施例ではガス排出口98, 99をメタノールタンクに設けずにグラファイト製のセパレーターに設け、タンク内のメタノールを燃料室に送る通路の途中において生成ガスを電池

外部へ排出させるようにしている。このガス排出口は反対側の面の下方にも設けてある。

このようにガス排出口を燃料供給通路に形成しても生成ガスの電池外部への排出を支障なく行うことができる。なお、第5図において符号111及び112は、いずれも端子を示している。

第6図は、ガス排出口の構造の一例を示したものである。この実施例ではメタノールタンクの上面にガス排出口を設けた場合が示してあるが、下面に設ける場合でも同じであり、セパレータに設ける場合でもこの考え方を適用することができる。

ガス排出口は、燃料電池の姿勢が第1図或は第4図に示す状態から180度回転したり成り90度回転したりしても液もれを生ずることがなく、しかも液圧がかかつたあとでも生成ガスを電池外部へ排出できることが必要である。

このためにはガス排出口に気液分離手段を設ける必要があり、フッ素系樹脂、ポリステレン、ポリエチレンなどの撥水性を有する繊維をからませて熱圧着して多孔質のシート状にするか或は50

μm以下の極薄のフィルム状にしてガス排出口に設けることが好ましい。

しかし、これを単独で用いたのでは強度的に弱く液圧がかかつたときに破損してしまう。そこで第6図のように構成することが望ましい。

第6図では液圧がかかつても強度的に耐える材料からなる栓6によつて撥水性多孔質膜5を補強するようしている。栓6にはガスを透過させるための孔6a, 6b, 6cが設けてある。栓の材料はたとえばタンクと同じ材質からなる。この実施例では栓6をタンク27にねじ込みによつて固定しているが、これはタンク内への燃料入口を兼ねさせたためである。

栓6と撥水性多孔質膜5の間に他の多孔質の補強材7を介在させることは、撥水性多孔質膜の破壊を少なくするうえでより好ましい。

第7図は、燃料通路兼ガス排出路をメタノール瓶或は空気瓶の中央に設けたものである。

このようにすることによつて、燃料室内での燃料供給と生成ガス排出のための経路を短くするこ

とができる。

第8図は、燃料室の構造の一例を示したものである。燃料室は液不浸透性のカーボン板に燃料を充填する凹みを形成しただけのものでもよい。しかしこの実施例のようない液不浸透性のカーボン板に燃料を充填する凹みを形成してそこへ吸い上げ材26を設けることが望ましい。このように吸い上げ材を用いることにより燃料槽全面に燃料を接触させることができる。

以上、図面に基づいて説明してきたが、本発明はここに記載したものに限られるものではない。特許請求の範囲に記載された範囲内で種々の変更が可能である。

たとえばメタノール燃料電池以外の液体燃料電池にも適用することができるし、第4図に示す構造の燃料電池において、燃料室の側面にメタノールタンクを設けるようにすることもできる。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば燃料電池の姿勢が変わつても発電を行うことができ、且つ

燃料を残らすことなく生成ガスのみを電池外部へ排出することができる。

更に酸化剤室に酸化剤を供給することにより燃料電池をクイックスタートさせることもできる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の燃料電池の単セルの構成を示す斜視図、第2図はメタノールタンクに燃料が入った状態を模擬的に示した斜視図、第3図はメタノールタンクの他の実施例を示す斜視図、第4図は単セルを複数個接合した燃料電池の斜視図、第5図は横置型燃料電池における別の実施例を示す斜視図、第6図はガス排出口の構造の一例を示す断面図、第7図は本発明の他の実施例による燃料供給及びガス排出方法を説明するための斜視図、第8図は燃料室の構成を示す斜視図である。

5…撥水性多孔質膜、20…セパレータ、21…空気瓶、22…イオン交換膜、23…メタノール瓶、24…有機高分子電解質板、25…セパレータ、26…吸い上げ材、27…メタノールタンク、28a…孔、28b…孔、29a…孔、29b…

BEST AVAILABLE COPY

特開昭60- 62064 (11)

孔、31…ガス排出口、40…セパレータ、270

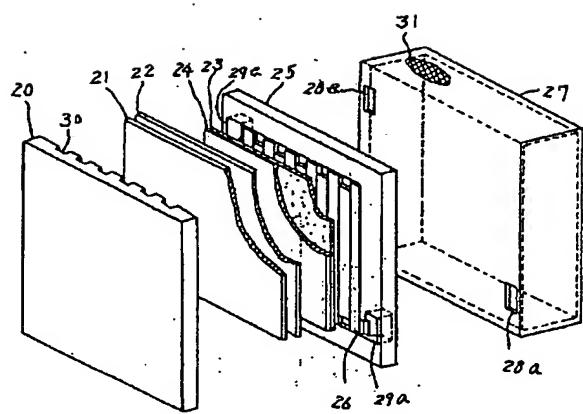
…メタノールタンク、310…ガス排出口、98

…ガス排出口、99…ガス排出口。

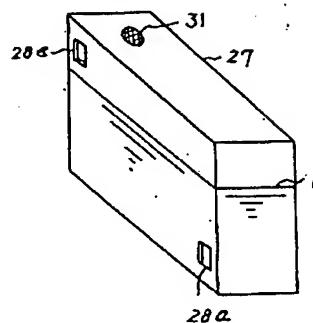
代理人弁理士高橋明夫



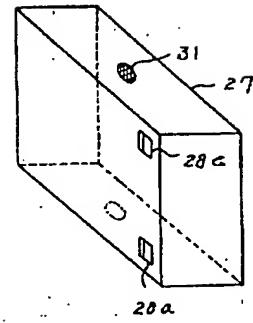
第1図



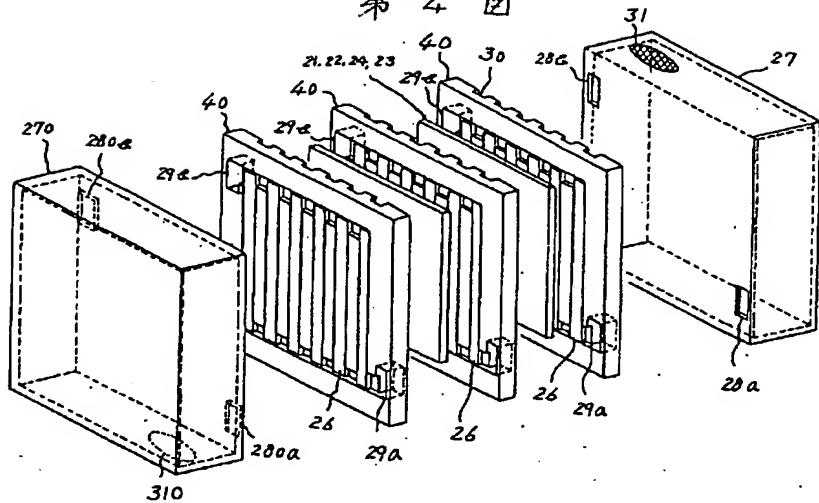
第2図



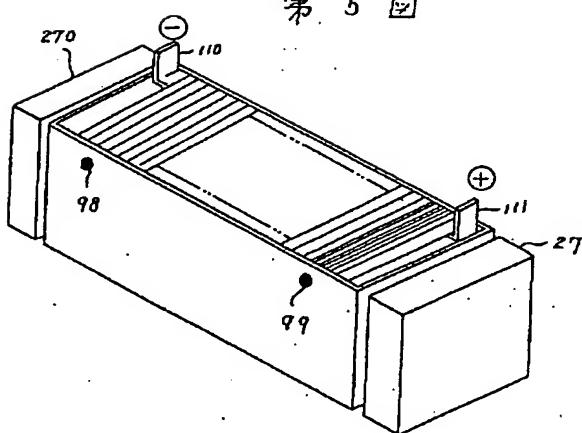
第3図



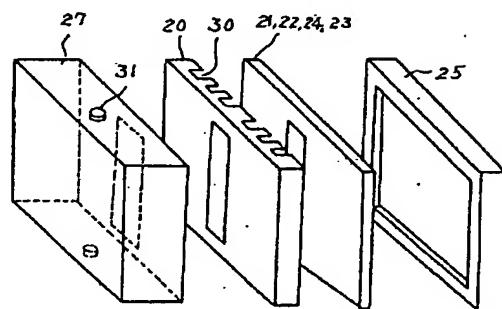
第4図



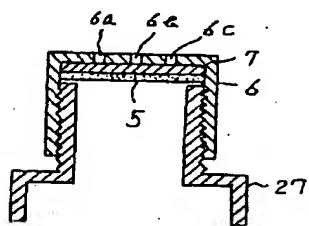
第5図



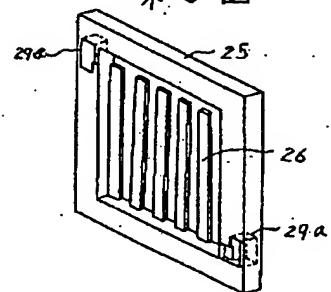
第7図



第6図



第8図



第1頁の続き

②発明者 山口 元男 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内